

②日本分類

日本国特許庁

①特許出願公告

16 B 652

昭45-4730

③特許公報

④公告 昭和45年(1970)2月17日

発明の数 1

(全3頁)

1

2

③精製グルタミン酸取得方法

①特 願 昭39-39766

②出 願 昭39(1964)7月14日

③発明者 伊藤謙吉

相模原市上鶴間3976

同 溝口直正

東京都南多摩郡稲城町矢野口

1821

同 太宰美代治

横浜市中区長者町3の35

④出 願 人 味の素株式会社

東京都中央区宝町1の7

代 表 者 鈴木恭二

発明の詳細な説明

本発明は濾過性の秀れた高純度の光学活性グルタミン酸結晶の取得方法に関し、その目的とするところは工業的規模において有利に高純度の光学活性グルタミン酸を製造取得するために、その精製工程において濾過性の秀れたグルタミン酸の光学活性β型の結晶を容易且つ簡便に取得することにある。

従来、光学活性グルタミン酸の結晶には結晶構造上、所謂、斜方晶系α型結晶(以下、単にα型と略称する。)と斜方晶系β型結晶(以下、単にβ型と略称する。)とが存在することが知られて来た(例えば、カーク・オスマー:化学工学百科辞典第2版第2巻208頁(1963年)米国ニューヨーク・インターサイエンス社刊参照)。しかしα型の晶癖は短軸状且つ大粒であつて濾過性が秀れているのに対し、β型のそれは鱗片状の微細な結晶になりやすく濾過性も極めて不良なことが知られて来た。

一方、α型は溶媒の存在下に放置すると極めて速やかにβ型に変化することも公知の事実である(例えば、坂田: Agr. Biol. Chem., 26, 355-361(1962)参照)。

従つて、グルタミン酸工業の当業者は高純度の光学活性グルタミン酸を取得するために、グルタミン酸の結晶をβ型に変化させることなく、濾過性の秀れた大粒のα型のグルタミン酸結晶を取得すべく多大の努力を払つて来た(例えば、大枝:食品工業機械装置総覧1-215頁(1962)、東京、工学社刊参照)。

本発明者はグルタミン酸結晶の生成条件、結晶構造の変化条件およびその濾過性について種々研究の結果、α型がβ型に変化する際に結晶自体についてみれば純度及び光学純度の顕著な向上がみられること、X線回折像等の所見からはβ型である結晶にあつても一定の条件下に生成したβ型は濾過性の秀れていること、また原料グルタミン酸結晶中にα型が全部または一部存在するときには上述の純度の向上及び好濾過性の結晶が取得出来ることを発見し、これらの発見にもとづき本発明を完成したのである。

本発明の方法を詳述すれば次の通りである。即ち、光学活性α型より成るまたは含むグルタミン酸結晶と水性溶媒より成る晶泥を50℃以上120℃以下の温度範囲内に放置または攪拌後、グルタミン酸結晶を分離取得することを特徴とする方法である。

この際原料の粗光学活性グルタミン酸結晶としては、α型より成るあるいはその一部がα型である限り、その由来に制限されることなく、蛋白質の加水分解物より分離晶析して得たもの、グルタミン酸を含有する原料、例えば、ステツフエン・モラセス、ビナス等より抽出分離したもの、グルタミン酸を生成蓄積する能力を有する微生物を培養しその培養物より分離したもの有機合成的に製造し完全または部分的に光学分割したもの(グルタミン酸のDL体はα或いはβ型とならぬ。)などが使用出来る。

本発明の目的を達成するために必要な、原料粗光学活性グルタミン酸結晶中に含まれるべきα型結晶の量は、不純物の種類、量、操作温度等により

(2)

特公 昭45-4730

3

4

変わり、必ずしも一定していないが、通常、少なくとも40%程度存在すれば、本発明の目的は実質上達成される。またその光学活性の種類および光学純度にも影響されることなく、L型またはD型のグルタミン酸の結晶、これらに相当量の光学不活性グルタミン酸結晶の混在しているグルタミン酸結晶が等しく使用される。即ち、通常これらの原料に不純物として含まれる色素、他のアミノ酸反応副生物、光学不活性グルタミン酸等はいずれも本発明により除去できるのである。

また使用出来る水性溶媒のうち好ましいものとしては水、低級アルカノールを含有する水、などである。

操作方法としては系内の光学活性グルタミン酸結晶が完全に溶解し得るよりも少なく且つ不純物を母液に止めうる量の水性溶媒の存在下晶泥状となし、系の温度を50℃以上120℃以下に保ちつつ攪拌または放置後母液を遠心分離等の方法により分離除去する方法が採用される。

この際50℃以下の温度で操作すると、取得するグルタミン酸の結晶は従来より知られている微細な鱗片状のβ型であつてその濾過性は極めて悪い。一方、処理温度が120℃を越えるとグルタミン酸は急速にβ型グルタミン酸に変化してしまいグルタミン酸の損失は著しいので、120℃を

※越えない温度範囲で操作する必要がある。また、原料の粗グルタミン酸は、粒状のものより、粉碎したものの方が能率よく精製の目的が達せられる。

上記温度範囲で得られるグルタミン酸の結晶は先述の如く結晶構造はβ型であるにもかかわらず、その固液分離時の濾過性はα型に匹敵する程に良好なものであり粒度も大きく、従つて分離後の結晶ケーキに付着する母液の量は最少限度に止め得る。また、β型はα型に比較して格段に安定であるので、従来法のα型晶析では必須であつた晶析完了後の迅速な固液分離またその後の急速な乾燥等の後処理は特に必要でなく、取得結晶ケーキを一定時間保存後後続工程に付しても何等支障ない。更に、従来法にあつては精製工程を経るに従つてα型安定因子が除去されるためα型を保持することがますます困難となるのが常であつたが、本方法にあつてはかかる心配はまつたくない。

上記温度に保つ処理時間は、処理量および処理温度によつて一定でないが、通常温度が高くなるに従つて短時間でよく、5分ないし60分程度である。

以上述べた処理時の温度、時間と取得した光学活性グルタミン酸の結晶およびそのケーキの性質との関係を示せば、次表の通りである。

処理温度 (℃)	処理時間 (分)	取得グルタミン酸 結晶ケーキ含水量 (%)	取得結晶の60% が示す粒度 (メッシュ)	摘 要
100	10	3	150-200	100%β型
75	15	7	270-400	"
55	80	20	600-1000	"
35	250	40	800-1340	"

この様にして得た精製グルタミン酸結晶は、付着母液の少ないことから推知出来る通り、極めて高純度のものであり粒度も均一であつて外観極めて美麗である。

更に、本発明の方法の利点を挙げれば次の通りである。

処理時には、先述の如く少量の水性溶媒で充分であるので、その処理系の全量は従来法に比較してはるかに少量となり、使用する熱、動力等のエ

ネルギー量、従来法にあつては必須であつた熟練した多大の労力等はすべて大幅に縮減出来、また処理操作に要する装置も従来法に比較して著しく減少することが出来る。

本法にあつては、酸またはアルカリ等の添加を要しないので、製品中に塩化ナトリウム等の混在、あるいは、光学活性グルタミン酸のラセミ化などの好しからざる現象の発生は皆無または殆んどない。

(3)

特公 昭45-4730

5

以下、実施例により説明する。

実施例 1

40～100メッシュの粒度をもつ純度95%の α 型L-グルタミン酸200gに水300gを加え、1ℓ容ビーカー中で攪拌しながら95℃に15分保つたのち結晶を遠心分離し、少量の冷水で洗浄した。取得した結晶ケーキの含水量は4%であつた。結晶のX線回折像の所見より該結晶が100% β 型であることを認めた。またその純度は99.6%であつた。

実施例 2

付着水分2.5%、不純物4.2%を含む α 型D-グルタミン酸を室温に放置し約35%が β 型に転移した原料15kgを30～50メッシュに粉碎し、50ℓ容不銹鋼製タンクに入れ、水13.3kgを加えた後、水蒸気を吹き込み、攪拌しながら系の温度を85～95℃に保つた。25分経過して系内の結晶の大部分が β 型に転移していることを確認

6

後、さらに20分間、同温度に保つたのち冷水27kgを加えて晶泥の温度を約50℃とし結晶を遠心分離した。取得した結晶ケーキは付着水分5%で、その乾物重量は13.2kgであつた。純度99.7%。結晶型は100% β 型であつた。

特許請求の範囲

- 1 α 型グルタミン酸結晶より成るまたはこれを40%程度以上含む光学活性グルタミン酸粗結晶と水、低級アルコールを含有する水などの水性溶媒より成る晶泥を50℃以上120℃以下の温度範囲内に放置または攪拌後固液分離することを特徴とする精製光学活性 β 型グルタミン酸結晶の取得方法。

引用文献

- 特 公 昭36-17712
フランス特許 1273676